

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **08-328018**  
(43)Date of publication of application : **13.12.1996**

---

(51)Int.CI.

**G02F 1/1339**

---

(21)Application number : **07-153957**  
(22)Date of filing : **26.05.1995**

(71)Applicant : **NATOKO PAINT KK**  
(72)Inventor : **SHIRAISHI TAKESHI**  
**SAKAI MASAHITO**  
**OONO NAMIKO**  
**DOI MICHIO**  
**YAMAKADO NAGAHIKO**  
**HATA HIRONORI**

---

## **(54) SPACER FOR LIQUID CRYSTAL PANEL AND ITS PRODUCTION**

### **(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To improve light transmission phenomenon by composing of a polymer particle having a long chain alkyl group present on the surface to control the orientation of a liquid crystal molecule surrounding a spacer.

**CONSTITUTION:** The spacer for liquid crystal panel composed of the polymer particle having the long chain alkyl group present on the surface is provided. The spacer is produced by a method for introducing the long chain alkyl group to the polymer particle by allowing the polymer particle having a functional group on the surface to react with a long chain alkyl compound having a functional group reactive with the functional group. The long chain alkyl group preferably has  $\geq 6C$ . As the long chain alkyl compound, a long chain alkyl carboxylic acid, a long chain alkyl alcohol, a long chain alkyl sulfonic acid, a long chain alkyl amine or the like is exemplified. Since the liquid crystal molecules are perpendicularly oriented on system to the layer composed of the long chain alkyl group on the surface of the polymer particle when the polymer particle is used for the spacer for liquid crystal panel, the turbulence of orientation of the liquid crystal molecules is suppressed.

---

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] **24.04.2002**  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] **3655945**  
[Date of registration] **11.03.2005**  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

ぱるも

'05.8.24

特許事務所 (10) 日本国特許庁 (JP)

551607JP01(4452-F1449)

引用文献 4 F1451)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-328018

(43) 公開日 平成8年(1996)12月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 2 F 1/1339

識別記号

庁内整理番号

F I  
G 0 2 F 1/1339

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全8頁)

(21) 出願番号 特願平7-153957  
(22) 出願日 平成7年(1995)5月26日

(71) 出願人 392007566  
ナトコペイント株式会社  
愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号  
(72) 発明者 白石 武士  
愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ  
トコペイント株式会社研究所内  
(72) 発明者 酒井 雅仁  
愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ  
トコペイント株式会社研究所内  
(72) 発明者 大野 奈美子  
愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ  
トコペイント株式会社研究所内  
(74) 代理人 弁理士 宇佐見 忠男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶パネル用スペーサーおよび該スペーサーの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は液晶パネル用スペーサーの周りの液晶分子の配向を規制して光り抜け現象を改善することを目的とする。

【構成】 表面に長鎖アルキル基が存在する重合体粒子を液晶パネル用スペーサーとして使用し、該長鎖アルキル基の層によってスペーサーの周りの液晶分子の配向を規制する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】表面に長鎖アルキル基が存在する重合体粒子からなることを特徴とする液晶パネル用スペーサー

【請求項2】該長鎖アルキル基は重合体粒子表面にグラフト重合されたグラフト重合体鎖に結合されている請求項1に記載の液晶パネル用スペーサー

【請求項3】該長鎖アルキル基は炭素数が6以上である請求項1または2に記載の液晶パネル用スペーサー

【請求項4】表面に官能基を有する重合体粒子に該官能基と反応可能な官能基を有する長鎖アルキル化合物を反応させて該重合体粒子に長鎖アルキル基導入することを特徴とする液晶パネル用スペーサーの製造方法

【請求項5】上記官能基は重合体粒子表面にグラフト重合されたグラフト重合体鎖に存在している請求項4に記載の液晶パネル用スペーサーの製造方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液晶パネル用スペーサーおよび該スペーサーの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】液晶パネルは内側に透明導電膜層を形成した一対のガラス基板間に液晶層を挟持せしめたものであり、該一対のガラス基板間に所定の間隙を確保するために液晶スペーサーが介在せしめられる。上記スペーサーとしてはガラスピーブ、シリカビース等の無機質ビーブ、ポリスチレンビーブ等の有機合成樹脂ビーブ等が使用されているが、ガラス基板との密着性を高めるために該ビーブ表面に低融点合成樹脂やワックス等が物理的に付着せられるあるいは化学的に結合せられる(特開昭63-94224号)。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来のスペーサーにあっては電圧、振動、衝撃等の生産工程上、あるいは使用時に外力を受けその周りの液晶分子に配向乱れが発生し、そのためにスペーサー周りに光り抜けが発生し、パネルのリングむら、白すじ、表示のコントラスト低下が生じると言う問題点があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は上記従来の課題を解決するための手段として、表面に長鎖アルキル基が存在する重合体粒子からなる液晶パネル用スペーサーを提供するものであり、該スペーサーは表面に官能基を有する重合体粒子に該官能基と反応可能な官能基を有する長鎖アルキル化合物を反応させて該重合体粒子に長鎖アルキル基導入する方法によって製造される。

【0005】【重合体粒子】本発明の液晶パネル用スペーサーである重合体粒子は通常下記の二つの方法で製造される。

## 1. 析出重合法

重合可能なビニル基を有する化合物(以下単にビニル単

量体と言う)を、該ビニル単量体は溶解し、該ビニル単量体にもとづく重合体は溶解しないような溶媒中で重合せしめ、生成する重合体を粒子状に析出せしめる方法。

## 2. シード重合法

上記析出重合法によって製造した重合体粒子をシード粒子として、該シード粒子をビニル単量体によって膨潤させ、該シード粒子中において該ビニル単量体を重合せしめて粒子状の重合体を得る方法。

## 【0006】上記析出重合法によって得られる重合体粒

子あるいは上記シード重合法に使用される重合体粒子および/または上記シード重合法によって得られる重合体粒子は耐熱性、耐溶剤性等の点からみて架橋されていることが望ましい。析出重合法によって架橋重合体粒子を得るには、ビニル単量体の一部としてジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラアリロキシエタン等の多価ビニル化合物を使用する方法および/または $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルビス(トリメトキシ)メチルシラン、11-メタクリロキシウニデカメチレントリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、4-ビニルテトラメチレントリメトキシシラン、8-ビニルオクタメチレントリメトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、ビニルトリアセトキシシラン、p-トリメトキシリルスチレン、p-トリエトキシリルスチレン、p-トリメトキシリルル

$\alpha$ -メチルスチレン、p-トリエトキシリル- $\alpha$ -メチルスチレン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- $\beta$ (N-ビニルベンジルアミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピル)トリメトキシシラン・塩酸塩等のような加水分解性シリル基を有するビニル単量体を使用して重合後に加水分解によってシロキサン結合による架橋を生成する方法が適用される。上記析出重合法においては、析出した重合体粒子相互の会合を防止するためにヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロースアセテートブチ

40 レート等のセルロース誘導体が分散剤として使用されてもよい。

【0007】シード重合法によって架橋重合体粒子を得るには、シード粒子として上記析出重合法によって得られた架橋重合体粒子を用いる方法および/またはシード粒子を膨潤せしめるビニル単量体の一部として上記多価ビニル化合物および/または上記加水分解性シリル基を有するビニル単量体を使用して重合後に加水分解によってシロキサン結合による架橋を生成する方法が適用される。

50 【0008】上記析出重合法および/またはシード重合

法におけるビニル単量体の重合に使用される重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサンート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドおよびジクミルパーオキサイド等の過酸化物系重合開始剤、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビスマチルブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-2-シクロプロピルプロピオニトリル、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、1,1'-アゾビスシクロヘキサン-1-カルボニトリル、2-フェニラゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-N,N'-ジメチレンイソブチラミジン等アゾ系重合開始剤等の主として油溶性重合開始剤が使用される。

【0009】〔表面に官能基を有する重合体粒子〕本発明では上記重合体粒子の表面に官能基を導入し、該官能基と反応可能な官能基を有する長鎖アルキル化合物を該重合体粒子に反応させて該重合体粒子に長鎖アルキル基を導入する。本発明において表面に官能基を有する重合体粒子とは以下の二つの方法によって製造される。

1. 析出重合法またはシード重合法によって重合体粒子を製造する場合に、官能基を有するビニル単量体、または官能基を有するビニル単量体と他のビニル単量体との混合単量体を使用する方法。

2. 重合体粒子として表面に重合可能なビニル基を有するものを使用し、該ビニル基を基点として官能基を有するビニル単量体、または官能基を有するビニル単量体と他のビニル単量体との混合単量体を用いてグラフト重合して官能基を有するグラフト重合体鎖を生成する方法。

【0010】上記二つの方法において使用される官能基を有するビニル単量体Aとしては、例えばカルボキシル基、水酸基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、スルホン基、メルカプト基、イソシアナート基等の官能基、あるいは加水分解、付加、縮合、開環等の手段によって上記官能基を生成するような官能基を有するビニル単量体があり、このようなビニル単量体としては、例えばアクリル酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、メタクリル酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレートアルキレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレ

ート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、グリセロールメタクリレートアルキレート、N-ビニルホルムアミド(NVF)、N-ビニルアセトアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、グリシジルメタクリレート、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、P-スルホン酸スチレン、2-(アクリロイルアミノ)-2-メチルプロパンスルホ酸、メタクリロイルイソシアナート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、アリルアルコール、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸、アリルグリシジルエーテル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート等が例示される。

【0011】更に上記二つの方法において使用される他のビニル単量体Bは、上記官能基を有するビニル単量体Aと共に重合可能なビニル単量体であり、このようなビニル単量体Bとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソアミルアクリレート、オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、 $\beta$ -(ペーフロロオクチル)エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、iso-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、オクチルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、セチルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2,2,2-トリフロロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルメタクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフロブチルメタクリレート、 $\beta$ -(ペーフロロオクチル)エチルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、iso-ブチルビニルエーテル、ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン、エチレン、プロピレン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン等が例示さ

れる。上記ビニル単量体Aおよびビニル単量体Bは二種類以上使用されてもよい。

【0012】前記したように本発明の望ましい重合体粒子には架橋重合体粒子があるが、該架橋重合体粒子を製造するには上記ビニル単量体Bの一部として多価ビニル化合物や加水分解性シリル基を有するビニル単量体を使用することは前記した通りである。上記表面に官能基を有する重合体粒子の重合に際しては重合開始剤が使用されるが、上記重合開始剤としては上記析出重合法およびノまたはシード重合法におけるビニル単量体の重合に使用されたと同一の開始剤が用いられる。

【0013】【表面に重合可能なビニル基を有する重合体粒子】上記方法2において、表面に重合可能なビニル基を有する重合体粒子を製造するには、上記方法1において製造された表面に官能基を有する重合体粒子に、更に該官能基と反応可能な官能基を有するビニル単量体を反応させることによって重合可能なビニル基を導入する。このような官能基を有するビニル単量体としては、例えばアクリロイルイソシアート、メタクリロイルイソシアート、アクリルイソシアート、m-イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアート、メタクリロイルクロリド、ビニルベンジルクロリド、ビニルベンジルプロマイド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アクリル酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、グリジルメタクリレート等が例示される。上記ビニル単量体は二種類以上使用されてもよく、そして上記ビニル基導入反応はメチルエチルケトン、メチルイソブチメケトン、シクロヘキサンの上記ビニル単量体が可溶で、上記重合体粒子が分散可能な有機溶媒中で、所望なれば酸触媒またはアルカリ触媒を使用して行なわれる。

【0014】【表面にグラフト重合体鎖を有する重合体粒子】表面にグラフト重合体鎖を有する重合体粒子を製造するには、上記表面に重合可能なビニル基を有する重合体粒子の該ビニル基を基点として上記ビニル単量体Aまたは上記ビニル単量体Aと上記ビニル単量体Bとの混合単量体をグラフト重合せしめる。上記ビニル単量体Aまたは上記ビニル単量体Bは二種類以上使用されてもよい。上記グラフト重合は通常メタノール、エタノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、t-ブタノール、シクロヘキサン等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンの芳香族系溶剤、セロソルブアセテート、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、

n-ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤等の有機溶剤の存在下において重合体粒子の製造に用いたと同様な重合開始剤を使用して行なわれる。上記のようにして重合体粒子表面には官能基を有するグラフト重合体鎖が形成されるが、本発明においては上記グラフト重合体鎖の官能基に更に該官能基と反応可能な官能基を有するビニル単量体を反応せしめてビニル基を導入し、該ビニル基を基点として更に上記ビニル単量体Aまたは上記ビニル単量体Aと上記ビニル単量体Bとの混合単量体をグラフト重合して官能基を有する二次グラフト重合体鎖を形成してもよく、更に同様な手段で三次以上のグラフト重合体鎖を形成してもよい。上記グラフト重合体鎖、二次以上のグラフト重合体鎖のガラス転移点は望ましくは80°C以下とする。

【0015】【長鎖アルキル基の導入】上記のようにして製造した表面に官能基を有する重合体粒子に該官能基と反応可能な官能基を有する長鎖アルキル化合物を反応せしめて長鎖アルキル基を導入する。上記長鎖アルキル化合物としては、例えば長鎖アルキルカルボン酸、長鎖アルキルアルコール、長鎖アルキルスルホン酸、長鎖アルキルアミン、長鎖アルキルメトキシシラン、長鎖アルキルクロライド、長鎖アルキルブロマイド、長鎖アルキルグリシジル、あるいは上記長鎖アルキルカルボン酸、長鎖アルキルスルホン酸等の塩等が例示される。上記長鎖アルキル基は炭素数6以上のものが望ましい。上記長鎖アルキル基導入反応はメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンの芳香族系溶剤等の有機溶剤の存在下で所望なれば酸触媒またはアルカリ触媒を使用して行なわれる。

【0016】

【作用】本発明の重合体粒子は表面に長鎖アルキル基からなる層を有する。このような重合体粒子を液晶パネル用スペーサーとして使用すると、該重合体粒子表面の長鎖アルキル基からなる層に対して液晶分子が垂直に規則正しく配列するため、液晶スペーサー近傍の液晶分子の配向乱れが抑制される。また該重合体粒子表面のグラフト重合体鎖が存在すると液晶パネルに対するスペーサーの密着性が向上する。このような密着性は該グラフト重合体鎖のガラス転移点が80°C以下、望ましくは60°C以下、更に望ましくは40°C以下の時大巾に向かう。更に該重合体粒子表面に二次以上のグラフト重合体鎖が存在すると、該重合体粒子を被覆するグラフト重合体鎖の層の厚みが大きくなつて上記密着性がより向上する。

【0017】

【実施例】

【実施例1】(表面に-SiOHを有する重合体粒子Aの製造)

分子量1.0×10<sup>5</sup>のヒドロキシプロピルセルロース

30 g をエチルアルコール 250 g に溶解して反応器に仕込み、更にスチレン単量体 8 g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 4 g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.1 g を該反応器に仕込み、65°C、10 時間、窒素気流下で析出重合させることによって平均粒径 5.8  $\mu$ m、標準偏差 1.5% の均一な粒径有する重合体粒子を得た。上記重合体粒子を分離洗浄後、酸あるいはアルカリ処理することによって重合体粒子内部では Si-O-Si のシロキサン結合の架橋、重合体粒子表面ではシラノール基 (Si-OH) が存在する架橋重合体粒子 A が製造された。

【0018】〔実施例 2〕 (表面に-OH 基を有する重合体粒子 B の製造)

n-ブチルパーオキサイド 2 g をラウリル硫酸ソーダ 0.15 g を溶解した水 20 g 中に油滴径が 0.5  $\mu$ m 以下になるように乳化微分散せしめた。上記重合開始剤分散液を 5 重量% のポリスチレン粒子 (粒径 1.2  $\mu$ m) の水分散液 40 g 中に投入し、30°C、12 時間にわたりゆっくり攪拌することによって該重合開始剤の油滴をポリスチレン粒子に吸収させてシード粒子分散液とした。次いでスチレン 45 g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 15 g、およびジビニルベンゼン 10 g の混合単量体をラウリル硫酸ソーダ 2.85 g を溶解した水 350 g 中に乳化微分散し、該混合単量体分散液に上記シード粒子分散液を添加混合し、該シード粒子に該混合単量体を吸収させた。その後上記分散液にポリビニルアルコール 10 重量% 水溶液 100 g を添加し、80°C に昇温して該シード粒子に吸収されている該混合単量体を重合させた。昇温してから 6 時間後に上記混合単量体は消滅し、平均粒径 7  $\mu$ m、標準偏差 4.5% の表面に-OH 基を有する均一真球な重合体粒子 B が得られた。

【0019】〔実施例 3〕 (表面に-COOH 基を有する重合体粒子 C の製造)

分子量  $4 \times 10^5$  のヒドロキシプロピルセルロース 50 g をメチルアルコール 300 g に溶解して反応器に仕込み、更にスチレン 10 g、ジビニルベンゼン 5 g、メタクリル酸 2 g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.2 g を該反応器に仕込み、60°C、8 時間、窒素気流下で析出重合させることによって、表面に-COOH 基を有する平均粒径 6.25  $\mu$ m、標準偏差 3% の均一真球な重合体粒子 C が得られた。

【0020】〔実施例 4〕 (表面にエポキシ基を有する重合体粒子 D の製造)

プロピオン酸エチル 200 g を反応器に仕込み、更にグリシジルメタクリレート 8.5.7 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 9.7 g、エチレングリコールジメ

タクリレート 4.6 g、アゾビス (2,4-ジメチルバレノニトリル) 0.15 g を該反応器に仕込み、50°C、16 時間、窒素気流下で析出重合させることによって、表面にエポキシ基を有する平均粒径 4.9  $\mu$ m、標準偏差 5.0% の真球な重合体粒子 D が得られた。

【0021】〔実施例 5〕 (表面にアミノ基を有する重合体粒子 E の製造)

実施例 4 によって製造した表面にエポキシ基を有する重合体粒子 D 10 g に対し、トルエン 30 g、ヘキサメチレンジアミン 10 g を反応器に仕込み、80~90°C で 3 時間反応させることによって表面にアミノ基を有する重合体粒子 E が得られた。

【0022】〔実施例 6〕 (表面に重合性ビニル基を有する重合体粒子 F, G, H, I の製造)

実施例 1~3 および 5 によって製造した表面にシラノール基、-OH 基、-COOH 基およびアミノ基等の活性水素を有する重合体粒子 A, B, C, E 各々 10 g に対し、メチルエチルケトン 20 g、メタクリロイルイソシアート 3 g を一括仕込み室温で 30 分反応させることによって表面に重合性ビニル基を有する重合体粒子 F, G, H, I が得られた。

【0023】〔実施例 7〕 (表面に重合性ビニル基を有する重合体粒子 J の製造)

実施例 4 によって製造した表面にエポキシ基を有する重合体粒子 D 10 g に対し、シクロヘキサン 100 g、メタクリル酸 5 g、ヒドロキノン 0.5 g とを反応器に仕込み、還流下で 4 時間反応させることによって表面に重合性ビニル基を有する重合体粒子 J が得られた。

【0024】〔実施例 8〕 (表面に重合性ビニル基を有する重合体粒子 K, L の製造)

実施例 2, 5 によって製造した表面に-OH 基、アミノ基を有する重合体粒子 B, E 各々 10 g に対し、テトラヒドロフラン 20 g、メタクリロイルクロリド 5 g とを反応器に仕込み、室温で 3 時間反応させることによって表面に重合性ビニル基を有する重合体粒子 K, L が得られた。

【0025】〔実施例 9〕 (官能基を有するグラフト重合体鎖の形成)

実施例 6~8 によって製造した表面に重合性ビニル基を有する重合体粒子 F, G, H, I, J, K, L の各 1 g 40 をメチルエチルケトン 20 g に分散せしめ、ベンゾイルパーオキサイド 0.1 g と表 1 に示すビニル単量体 A およびビニル単量体 B を添加し 80°C で 1 時間加熱して該重合体粒子表面に官能基を有するグラフト重合体鎖を形成した。

【表 1】

試験番号	重合体粒子	ビニル単量体A	ビニル単量体B
F-1	F	メタクリル酸	5 g メチルメタクリレート 15 g
G-1	G	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	7 g メチルメタクリレート 13 g
H-1	H	N-ビニルアセトアミド	10 g PE-350 (日本油脂製) 20 g
I-1	I	グリジルメタクリレート	10 g PE-350 (日本油脂製) 10 g
J-1	J	アクリルアミド	5 g PE-350 (日本油脂製) 15 g
K-1	K	γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	5 g PE-350 (日本油脂製) 15 g
L-1	L	パラスルホン酸スチレン	10 g メチルメタクリレート 10 g

上記反応液から表面に官能基を有するグラフト重合体鎖を形成した重合体粒子F-1, G-1, H-1, I-1, J-1, K-1, L-1を分離した。各重合体粒子表面に存在する官能基は表2の通りである。

【表2】

重合体粒子	官能基
F-1	カルボキシル基
G-1	水酸基
H-1	アセトアミド基
I-1	エポキシ基
J-1	アミド基
K-1	トリメトキシシラン基
L-1	スルホン酸基

各重合体粒子F-1, G-1, H-1, I-1, J-1, K-1, L-1をSEM観察した結果、重合体粒子F, G, H, I, J, K, Lからの粒子径からの増加は0.03 μmであった。

【0026】【実施例10】(重合体粒子表面にアミノ基を有するグラフト重合体鎖の形成)

実施例9によって製造した表面にアセトアミド基を有するグラフト重合体鎖を有する重合体粒子H-1 10 gに対し、メタノール30 g、水酸化ナトリウム3 gを反応器に仕込み、還流温度下で6時間反応させることによって表面にアミノ基を有する重合体粒子H-2が得られた。

【0027】【実施例11】(重合体粒子表面にシラノール基を有するグラフト重合体鎖の形成)

実施例9によって製造した表面にトリメトキシシラン基を有するグラフト重合体鎖を有する重合体粒子K-1 10 gに対し、メタノール30 g、水酸化ナトリウム3 gを反応器に仕込み、還流温度下で2時間反応させることによって表面にシラノール基を有する重合体粒子K-2が得られた。

【0028】【実施例12】(重合体粒子表面に長鎖アルキル基の導入)

実施例9～10によって製造した表面にカルボキシル

基、アミド基、スルホン酸基、アミノ基を有するグラフト重合体鎖を形成した重合体粒子F-1, J-1, L-1, H-2の夫々10 gに対し、シクロヘキサン20 g、長鎖アルキル(C<sub>12</sub>あるいはC<sub>13</sub>)グリジル3 gを反応器に仕込み、還流温度下で5時間反応させることによって表面に長鎖アルキル基を導入した重合体粒子M, N, O, Pが得られた。

【0029】【実施例13】(重合体粒子表面に長鎖アルキル基の導入)

実施例9によって製造した表面にエポキシ基を有するグラフト重合体鎖を形成した重合体粒子I-1の10 gに対し、シクロヘキサン20 g、パルミチン酸5 gを反応器に仕込み、還流温度下で5時間反応させることによって表面に長鎖アルキル基を導入した重合体粒子Qが得られた。

【0030】【実施例14】(重合体粒子表面に長鎖アルキル基の導入)

実施例9～11によって製造した表面にカルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、シラノール基、アミノ基を有するグラフト重合体鎖を形成した重合体粒子F-1, G-1, L-1, K-2, H-2の夫々10 gに対し、トルエン30 g、ステアリルハライド5 g、トリエチルアミン1 gを反応器に仕込み、還流温度下で6時間反応させることによって表面に長鎖アルキル基を導入した重合体粒子R, S, T, U, Vが得られた。

【0031】【実施例15】(二次、三次・・・グラフト重合体側鎖の導入)

実施例9～11によって製造した表面に官能基を有するグラフト重合体鎖を形成した重合体粒子F-1, G-1, H-1, I-1, J-1, K-1, L-1, H-2, K-2はそのまゝ長鎖アルキルハライドあるいは長鎖アルキルカルボン酸等と反応させて表面に長鎖アルキル基を導入してもよいが、必要ならば更に実施例6～8と同様な手法によってグラフト重合体鎖に重合性ビニル基を導入した後、実施例9～11と同様な手法によって一次グラフト重合体側鎖と同様な官能基を有する二次グラフト重合体側鎖を導入出来る。このようにして二次グラフト重合体側鎖を導入後、SEM観察により各重合体粒子の粒子径増加は0.3 μmであった。同様にして三

11

次、四次・・・グラフト重合体側鎖を導入出来る。このようにして表面に二次、三次、四次・・・グラフト重合体側鎖を形成した重合体粒子は実施例12~14と同様な手法で長鎖アルキル基を導入することが出来る。

【0032】〔評価〕表面に長鎖アルキル基の導入した重合体粒子の光り抜けの評価を行なった。

#### 評価方法

##### 1. 基板

ITO/ポリイミド配向膜を表面に形成し、ラビング処理を施した基板(90×100mm, EHC社製)を使用した。

##### 2. スペーサー散布

上記基板にスペーサーとしての重合体粒子M~V、F-1~K-2をスプレーガンにより3kg/cm<sup>2</sup>圧で散布個数150~180個/mm<sup>2</sup>になるように散布し、150℃、30分の加熱処理によって固着した。

##### 3. 液晶

ZLI-2420(S080):  $\Delta n_0$  1.41、粘度1.7mm<sup>2</sup>/sec、ピッチ12μm、Tn-i = 85℃(メルク社製)を使用した。

##### 4. 直流電圧発生装置

R-8340A(アドバンテスト社製)を使用した。評価結果を表3に示す。

【表3】

10

20

重合体粒子	光り抜け評価*	
	DC印加前	DC印加後
長鎖アルキル基導入後	M	2
	N	2
	O	2
	P	2
	Q	1.5
	R	1
	S	1
	T	1.5
	U	1
	V	1.5
長鎖アルキル基導入前	F-1	3
	G-1	2
	H-2	4
	I-1	2
	J-1	2
	K-1	2
	K-2	3
	L-1	5

\*光り抜けランク 1~6の基準

1: 未発生 2: 一部発生 3: 粒子周り1/3発生  
4: 粒子周り半分以上発生 5: 粒子周り全てから発生  
6: 大発生

30

【0033】上記評価結果より表面に長鎖アルキル基の導入していない重合体粒子F-1, G-1, I-1, J-1, L-1, K-2, H-2のDC印加後の光り抜け評価のランクは4~6であるのに対して長鎖アルキル基を導入したM, N, O, P, Q, R, S, T, U, VのDC印加後の光り抜け評価のランクは1~2であり、長鎖アルキル基の導入によりDC印加前後で評価値に差がなく光り抜け現象が大巾に改善された。

【0034】

【発明の効果】本発明においては、スペーサー表面の長鎖アルキル基の層に対して液晶分子が垂直に規則正しく配列するために、液晶パネル用スペーサーの周りに液晶分子の配向が規制されて光り抜け現象が改善され、もって液晶パネルのコントラスト比が向上出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 土井 道雄

愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ  
トコペイント株式会社研究所内

(72)発明者 山門 祥彦

愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ  
トコペイント株式会社研究所内

(72) 発明者 畑 宏則

愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ  
トコペイント株式会社研究所内